

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 12 月 18 日 (18.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/104150 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01G 49/08, H01F 1/11, G03G 9/083
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/07271
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 9 日 (09.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-169103 2002 年 6 月 10 日 (10.06.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 林 富雄 (HAYASHI, Tomio) [JP/JP]; 〒706-0027 岡山県玉野市日比 6-1-1 三井金属鉱業株式会社内 Okayama (JP). 島村 宏之 (SHIMAMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎 1 丁目 1 番 1 号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒107-0052 東京都港区赤坂一丁目 8 番 6 号 赤坂 HKN ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MAGNETITE PARTICLES

(54) 発明の名称: マグネタイト粒子

(57) Abstract: Magnetite particles (and their manufacturing method) that enable suppression of blooming caused because of their large coercive force when used as magnetic toner, exert a light environment load, and are excellent in cost. The magnetite particles contain 0.1 to 1 mass% of phosphorus, have a coercive force of 10 to 25 kA/m at a load magnetic field of 796 kA/m, and have a shape of octahedron.

(57) 要約: 本発明の目的は、保磁力が大きいことに起因して、磁性トナーに用いた際のカブリが抑制でき、しかも環境負荷が低く、かつコスト的にも優れたマグネタイト粒子(及びその製造方法)を提供することにある。本発明のマグネタイト粒子は、リンを0.1~1質量%含有し、かつ負荷磁場796kA/mにおける保磁力が10~25kA/mであり、八面体状を呈する。

WO 03/104150 A1

明 細 書

マグネタイト粒子

技術分野

本発明は、マグネタイト粒子に関し、詳しくはリンを含有し、保磁力
5 が大きく、かつ八面体形状を呈していることを特徴とする、特に、M I
C R プリント用磁性トナー、あるいは静電複写磁性トナー用材料粉の用
途に主に用いられるマグネタイト粒子に関する。

背景技術

水溶液反応等により得られる粒状マグネタイト粒子は、各種分野、特
10 に、M I C R プリント用磁性トナー、あるいは乾式電子複写機、プリン
タ等の磁性トナー用材料粉として広く利用されている。また、小切手、
有価証券、チケット等において、これらの偽造や変造防止を目的として、
フォントと呼ばれる識別マークが印刷されている。この識別マークは、
磁性粉をバインダ中に一定量配合した磁性インクにより構成されてお
15 り、この磁性粉の有する磁力を利用して、識別マークであるフォントを
専用の読取機で読み取り、読みとった情報から、小切手等の真偽を正確
に判断することが出来る。また、磁性トナー用途においては、各種の一
般的現像特性が要求され、近年、電子写真技術の発達により、特にデジ
タル技術を用いた複写機、プリンターが急速に発達し、要求特性がより
20 高度なものになってきている。

M I C R トナーにおいては、印字濃度や読みとり精度を高めたトナー
が検討されている。また、電子複写現像法のうち、マグネタイト粒子を
樹脂中に混合分散させた現像剤である一成分系磁性トナーを用いた現像
法が広く用いられているが、昨今、静電複写現像法においても機器の小
25 型・精密化、高速化等の高性能化に伴い、用いられる磁性トナーにも様々

な特性が要求されており、そのうち、カブリが少なく、細線再現性等に優れた高解像度が得られる磁性トナーが要求されている。

上記MICR用トナーにおいて、印字濃度や読みとり精度を高めるための手段として、保磁力を高くすることが求められている。また、磁性
5 トナーを用いる際のカブリを抑制するための手段として、一般的に磁性トナー用材料粉であるマグネタイト粒子には、残留磁化や保磁力が大きいことが求められており、特開平9-59024号公報等にその関連技術の記載がある。

上記特開平9-59024号には、保磁力の大きいマグネタイト粒子
10 として、単に形状が八面体状であるものや、粒子径が小さいもの（あるいは、比表面積が大きいもの）について言及されている。

しかし、粒子形状を八面体状とする方法では、高保磁力化に限界があるし、粒子径を小さくする方法では、凝集が著しく、トナー化の際の分散性を阻害し、又黒味に劣る等の弊害が生じるので、やはり限度がある。

15 この他にも、高保磁力化を目的としたマグネタイト粒子に関しては、コバルト等の特定の重金属を添加する方法、熱処理を加える方法、物理的な圧密処理方法、あるいは形状を針状として磁気異方性を持たせる方法などにより得られたものに関する技術も開示されているが、環境負荷物質の使用が忌避される昨今の事情や、経済性の面等を考慮すると、よ
20 り高保磁力化されて、しかも環境負荷の低い、コスト的にも優れたマグネタイト粒子は未だ満足のゆくものが得られていない。特に、MICRトナー用途においては、保磁力の高い針状粒子と、黒味がある等方状粒子をトナー中に混在させて使用したりするが、この場合針状粒子が折れてしまったり、黒味に劣るなどの問題点がある。

従って、本発明の目的は、保磁力が大きいことに起因して、MICR用トナーに用いた際印字濃度や読みとり精度が向上し、また、磁性トナーに用いた際のカブリが抑制でき、しかも環境負荷が低く、かつコスト的にも優れたマグネタイト粒子を提供することにある。

- 5 本発明者らは、鋭意検討の結果、リンを含有させた特定の保磁力を有する八面体状マグネタイト粒子であれば、上記目的が達成し得ることを知見した。

本発明のマグネタイト粒子は、上記知見に基づきなされたもので、リンを0.1～1質量%含有し、負荷磁場796kA/mにおける保磁力
10 が10～25kA/mであり、かつ形状が八面体状であることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明のマグネタイト粒子は、マグネタイト粒子、もしくはマグネタイト(Fe_3O_4)が主
15 成分であれば、マグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)やその中間組成のベルトライド化合物($\text{FeO}_x \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $0 < x < 1$)、及びこれらの単独又は複合化合物に、Fe以外のSi、Al、Mn、Ni、Zn、Cu、Mg、Ti、Co、Zr、W、Mo等を少なくとも1種以上含むスピネルフェライト粒子等を必要な特性に応じ、かつ環境負荷への影響を
20 考慮した上で適度に含有していても良いが、黒色度の高い Fe^{2+} 含有量の高いものがより好ましい。

さらに、本発明のマグネタイト粒子は、その分散性を向上させるために、SiやAlの化合物層を表面に形成させたり、あるいは有機処理剤等による表面処理を施したものであっても良い。

25 本発明のマグネタイト粒子は、リンを0.1～1質量%含有し、かつ

負荷磁場 796 kA/m における保磁力が $10 \sim 25 \text{ kA/m}$ である八面体状を呈することを特徴とする。

本発明のマグネタイト粒子は、リンを $0.1 \sim 1$ 質量% 含有していることが、保磁力を高める上で重要である。従来技術として、磁気記録用に用いられる磁性酸化鉄にリンを添加する技術が開示されている。この場合、磁性酸化鉄を熱処理する際の焼結防止を目的として添加されるが、その際に磁性酸化鉄の針状形状が維持され、磁気異方性が向上した結果、保磁力が高くなるというメカニズムになっている。

それに対し、本発明のマグネタイト粒子は八面体形状を有する、いわゆる等方性形状を有すること、かつリンをマグネタイトの内部に存在させることによって、単磁区構造に近づき、保磁力が高くなったものと推測される。上記リンの含有量が 0.1 質量% 未満の場合、保磁力を高める効果が満足に得られない。また、 1 質量% を超える場合、飽和磁化の低下等、他特性の不具合が生じる。

また、本発明のマグネタイト粒子は、前述したように、保磁力が大きいことにより、磁性トナーに用いた際のカブリが抑制することができることから、保磁力が高めであることを特徴としている。具体的には、負荷磁場 796 kA/m における保磁力は $10 \sim 25 \text{ kA/m}$ であることが重要である。また、負荷磁場 79.6 kA/m における保磁力は、 $10 \sim 20 \text{ kA/m}$ が好ましい。

上記保磁力が 10 kA/m 未満の場合、カブリ抑制効果が乏しく、 25 kA/m を超える場合、残留磁化も高めとなり、磁気凝集が強くなり、トナー化の際の分散性を阻害する等、他特性の不具合が生じる。上記のことから、負荷磁場 796 kA/m における残留磁化は、 $10 \sim 25 \text{ Am}^2/\text{kg}$ が好ましい。また、負荷磁場 79.6 kA/m における残留磁化は、

1 0 ~ 2 0 Am^2/kg が好ましい。

また、本発明のマグネタイト粒子は、形状が八面体状であることが重要である。これは、前述したように、粒子形状が八面体状だと、粒径が大きめ（あるいは比表面積が小さめ）で、比較的保磁力の低いマグネタイト粒子であっても、リンを含有させることとの相乗効果により、高保磁力化が図れるからである。高保磁力を有する鉄酸化物として、 γ -酸化鉄があるが、色味が悪く黒色MICR用トナーや静電複写磁性トナーとしては不適である。また、針状品のマグネタイトを製造する場合、酸化還元工程等を経る必要があり、経済的に不利である。

10 また、本発明のマグネタイト粒子は、平均粒径が汎用的な0.05 ~ 0.3 μm の範囲でありながらも、高保磁力とすることができる。無論、粒径がこの範囲外であっても良いが、粒径大なる場合、着色力や隠ぺい力に欠けるおそれがあり、粒径小なる場合、凝集が強くなり、分散性に欠けるおそれがある。なお、本発明のマグネタイト粒子の比表面積は、
15 必ずしも平均粒径と相対的な関係にはないが、静電複写磁性トナー用材料粉として好適な、4 ~ 15 m^2/g 程度が好ましい。

次に、本発明のマグネタイト粒子の好ましい製造方法について述べる。本発明のマグネタイト粒子は、第一鉄塩水溶液とアルカリ溶液とを中和混合して得られた水酸化第一鉄スラリーを酸化して酸化鉄粒子を製造する方法において、酸化反応開始以降、反応終了に至るまでの間に、
20 反応スラリーに水可溶性リン化合物を、マグネタイト粒子中のリンが0.1 ~ 1 質量%となるように添加することにより製造できる。

ここで重要なのは、酸化反応開始以降、反応終了に至るまでの間に、反応スラリーに水可溶性リン化合物を添加する点にある。その理由は、
25 酸化反応時に水可溶性リン化合物を添加すると、マグネタイト粒子中に

偏り無くリンが分布し、リンの添加効果が現れやすいと推測されるからである。上記添加時期については、初期の酸化反応でマグネタイトの核生成を行う必要があることから、酸化反応開始後、未反応の鉄が全鉄量に対し 95 ~ 20 % の間で水可溶性リンを添加し始め、また、酸化反応
5 終了までにリンの添加が終了しなければ、リンがマグネタイト中に取り込まれないことから、未反応の鉄が全鉄量に対し 80 ~ 0 % の間に反応終了するのが好ましい。

なお、第一鉄塩水溶液とアルカリ溶液との中和混合時の第一鉄塩に対するアルカリ溶液の添加量は 1.01 ~ 2 当量であれば、八面体状マグ
10 ネタイト粒子が製造でき、かつコスト上も好ましい。また、酸化反応は 50 ~ 95 °C で行うのが、生産性、マグネタイト生成上、及びコスト上好ましい。また、本発明において使用可能な水可溶性リン化合物としては、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、第一リン酸アンモニウム等のリン酸塩、正リン酸、亜リン酸等が挙げられる。

15 以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

〔実施例 1〕

2 mol / l の硫酸第一鉄水溶液 50 リットルと、5 mol / l の水酸化ナトリウム水溶液 41.2 リットルを混合し、水酸化第一鉄スラリーを得る。この水酸化第一鉄スラリーを温度 85 °C に維持しながら、1
20 5 リットル / 分で空気を吹き込み、酸化反応を開始した。酸化反応が全 Fe^{2+} の 10 % 相当進んだ時点で、53 g の正リン酸を市水 5 リットルに溶解した添加剤を 2.5 リットル / 時の速度で徐々に添加した。得られたマグネタイト粒子を含むスラリーを常法により濾過、洗浄、乾燥、粉砕を行い、マグネタイト粒子を得た。得られたマグネタイト粒子につ
25 いて、下記に示す方法にて、性状や諸特性を評価した。結果を表 1 に示す。

＜評価方法＞

(1) リン、鉄、及びFeO含有量

リン含有量、及び鉄含有量は、試料を酸に溶解し、ICPにて定量した。FeO含有量はサンプルを硫酸にて溶解し、過マンガン酸カリウム
5 標準溶液にて酸化還元滴定にて測定した。

(2) 平均粒径

走査電子顕微鏡で粒子形状を観察し、4万倍の写真を撮影、200個の粒子のフェレ径を測定して平均粒径を算出した。

(3) 比表面積

10 島津－マイクロメリティックス製2200型BET計にて測定した。

(4) 磁気特性（飽和磁化、残留磁化、保磁力）

東英工業製振動試料型磁力計VSM-P7を使用し、外部磁場796 kA/mおよび79.6 kA/mにて測定した。

〔実施例2〕

15 正リン酸の添加量を10リットルに変えた以外は実施例1と同様に、マグネタイト粒子を製造した。また、実施例1と同様に性状や諸特性を評価した結果を表1に示す。

〔実施例3〕

20 酸化反応が全 Fe^{2+} の60%相当進んだ時点で、添加剤を10リットル/時で添加した以外は実施例1と同様に、マグネタイト粒子を製造した。また、実施例1と同様に性状や諸特性を評価した結果を表1に示す。

〔実施例4〕

正リン酸の添加量を15リットルに変えた以外は実施例1と同様に、マグネタイト粒子を製造した。また、実施例1と同様に性状や諸特性を

評価した結果を表 1 に示す。

〔実施例 5〕

正リン酸の添加量を 20 リットルに変えた以外は実施例 1 と同様に、
マグネタイト粒子を製造した。また、実施例 1 と同様に性状や諸特性を
5 評価した結果を表 1 に示す。

〔比較例 1〕

正リン酸の添加量を 1.3 リットルに変えた以外は実施例 1 と同様に、
マグネタイト粒子を製造した。また、実施例 1 と同様に性状や諸特
性を評価した結果を表 1 に示す。

10 〔比較例 2〕

正リン酸の添加量を 30 リットルに変えた以外は実施例 1 と同様に、
マグネタイト粒子を製造した。また、実施例 1 と同様に性状や諸特性を
評価した結果を表 1 に示す。

表 1

	平均粒径 μm	BET m^2/g	磁気特性 (796kA/m)			磁気特性 (79.6kA/m)			化学成分			形状
			σ_s Am^2/kg	σ_r Am^2/kg	Hc kA/m	σ_s Am^2/kg	σ_r Am^2/kg	Hc kA/m	Fe 質量%	FeO 質量%	P 質量%	
実施例	1	0.25	88.4	13.6	13.2	60.0	11.7	11.8	71.2	29.5	0.21	八面体
	2	0.19	84.3	18.9	19.1	55.0	14.6	16.2	70.7	29.2	0.40	八面体
	3	0.22	83.5	12.1	11.6	59.7	11.4	11.1	71.0	28.6	0.40	八面体
	4	0.19	82.0	22.3	23.7	53.0	16.0	19.3	70.9	28.2	0.60	八面体
	5	0.15	81.0	24.0	24.6	52.0	19.7	19.8	70.5	26.8	0.80	八面体
比較例	1	0.26	86.9	8.0	6.7	62.0	7.0	6.3	70.3	29.3	0.06	八面体
	2	0.18	78.4	25.1	26.1	46.0	20.3	21.5	69.7	24.5	1.21	八面体

表 1 から明らかなとおり、実施例のマグネタイト粒子は、粒子中にリンが一様に含有され、かつ八面体形状を呈することに起因して、保磁力や残留磁化が十分高く、MICR用トナーや磁性トナー用材料粉として好適な特徴を有していることがわかる。

- 5 これに対し、比較例 1 のマグネタイト粒子は、リン含有量が少なく、保磁力や残留磁化が低いレベルであることがうかがえる。一方、比較例 2 のマグネタイト粒子は、リン含有量が過剰で、保磁力や残留磁化は十分高いものの、飽和磁化が低く、磁気特性のバランスが不良であった。

産業上の利用可能性

- 10 以上説明したように、本発明のマグネタイト粒子は、保磁力が大きいことに起因して、MICRトナーの印字濃度や読みとり精度が高められ、磁性トナーに用いた際のカブリが抑制でき、しかも環境負荷が低く、かつコスト的にも優れているので、MICRや静電複写磁性トナー用材料粉の用途に好適である。

請 求 の 範 囲

1. リンを0.1～1質量%含有し、かつ負荷磁場796 kA/mにおける保磁力が10～25 kA/mである八面体状を呈するマグネタイト粒子。
- 5 2. 平均粒径が0.05～0.3 μ mである請求の範囲第1項記載のマグネタイト粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G49/08, H01F1/11, G03G9/083

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G49/08, H01F1/11, G03G9/083

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-057602 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha), 03 March, 1989 (03.03.89), Claims; example 2 (Family: none)	1,2
Y	JP 10-101339 A (Titan Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 April, 1998 (21.04.98), Abstract; Claims; example 4 & EP 832848 A1 & US 5885740 A	1,2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 July, 2003 (11.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C01G49/08, H01F1/11, G03G9/083

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C01G49/08, H01F1/11, G03G9/083

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 1-057602 A (戸田工業株式会社) 1989.03.03 特許請求の範囲 実施例2 (ファミリーなし)	1, 2
Y	J P 10-101339 A (チタン工業株式会社) 1998.04.21 要約 特許請求の範囲 実施例4 & E P 832848 A1 & US 5885740 A	1, 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.07.03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4G 9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465